NUOVI STUDI
DELLA
STAZIONE CHIMICO - AGRARIA SPERIMENTALE DI UDINE

PUBBLICAZIONE N. 28

MARIA VISINTINI ROMANIN

# LA DETERMINAZIONE DEI MICROELEMENTI DEL TERRENO

NUOVI STUDI
DELLA
STAZIONE CHIMICO - AGRARIA SPERIMENTALE DI UDINE

PUBBLICAZIONE N. 28

MARIA VISINTINI ROMANIN

# LA DETERMINAZIONE DEI MICROELEMENTI DEL TERRENO

# LA DETERMINAZIONE DEI MICROELEMENTI DEL TERRENO

I microelementi hanno assunto ormai una importanza di enorme portata pratica nel campo agrario. Le prime scoperte e il successo delle prime applicazioni hanno destato l'interesse dei ricercatori, operanti in ogni campo delle scienze pure o delle scienze applicate, verso i nuovi indirizzi di studio resi possibili dalle più raffinate, più semplici e più adatte tecniche di indagine. Ne fanno fede l'enorme massa di lavori sui microelementi, apparsa in questo ultimo scorcio di tempo, e il loro continuo crescente moltiplicarsi.

I microelementi hanno ormai assunto un loro posto di primo piano nelle assise degli elementi indispensabili alla vita e agronomicamente importanti. A mano a mano che si estendono le indagini anche nelle nostre colture vengono segnalati difetti o eccessi di importanza agraria. In molte località certe concimazioni chimiche micronutritive sono ormai entrate nell'uso comune e regolare come le altre tradizionali concimazioni.

In questa nota si vogliono descrivere quei metodi chimici di determinazione dei microelementi del terreno che nella nostra esperienza di laboratorio hanno trovato maggiore applicabilità sia per attendibilità di risultati sia per semplicità e praticità di esecuzione. I metodi descritti, tutti basati su determinazione fotometriche, non impegnano speciali e costose attrezzature di laboratorio e sono quindi adatti a qualsiasi comune moderno laboratorio di analisi chimica.

I microelementi del terreno possono essere classificati, secondo SWAINE [1]), in tre gruppi: 1) quelli che hanno un'importanza agronomica

---

[1]) SWAINE, D. J.: *The trace-element contet of soils.* Commonwealth Bureau of Soil Science. Technical Communication N° 48. Commonwealth Agricultural Bureaux. England 1955.

per la nutrizione delle piante o degli animali; 2) quelli interessanti la prospezione geologica; 3) quelli infine di significato sconosciuto e apparentemente di nessuna importanza.

La distribuzione degli elementi nei tre gruppi sarebbe la seguente:

1. Elementi agronomicamente importanti:

*a)* necessari: boro
cobalto
rame
manganese
molibdeno
zinco

*b)* dannosi: arsenico
cromo
nichel
piombo
selenio

*c)* incerti: bario
gallio
litio
radio
rubidio
scandio
stronzio
vanadio.

Anche gli elementi « necessari » possono diventare dannosi quando si trovano in concentrazioni elevate.

2. Elementi importanti per la prospezione geochimica:

argento
cobalto
rame
molibdeno
nichel
piombo
wolframio
zinco.

3. Elementi incidentalmente determinati e di significato sconosciuto:

| | | |
|---|---|---|
| argento | indio | torio |
| oro | lantanio | titanio |
| berillio | niobio | tallio |
| (bismuto) | radon | uranio |
| cadmio | antimonio | wolframio |
| cesio | stagno | ittrio |
| germanio | tantalio | itterbio (e altre terre rare) |
| mercurio | (tellurio) | zirconio. |

Vengono qui trattati soltanto i metodi relativi al primo gruppo di elementi: boro, cobalto, manganese, molibdeno, rame e zinco; elementi d'importanza agronomica e necessari.

Per ciascuno di questi elementi viene descritto un metodo per la determinazione delle quantità totali e un metodo per la determinazione delle forme di presunta « assimilabilità » per le piante. Vengono citati anche altri metodi, con le relative fonti bibliografiche, sia per l'estrazione dal terreno che per il dosaggio chimico.

La conoscenza delle quantità totali dei microelementi presenti in un terreno è sempre di utilità molto relativa per l'agronomo al quale interessano invece le quantità che sono da ritenere disponibili per le sue colture. Tuttavia può talvolta presentarsi l'opportunità agronomica di determinare anche i « totali » per attribuire ad essi, in tal caso, un significato di « riserve » più o meno accessibili nel tempo. I « totali » acquistano invece un'indiscutibile importanza per il geologo e per il pedologo.

Nella nostra trattazione gli elementi sono disposti in ordine alfabetico. Per ognuno di essi vengono sommariamente commentate le generalità sui metodi di estrazione e sui metodi di determinazione; viene poi descritto un metodo per l'estrazione del « totale », uno per l'estrazione dell'« assimilabile » e uno per il dosaggio chimico.

Sarebbe fuori posto voler entrare qui nella descrizione e discussione dei procedimenti di campionamento dei terreni in campo e delle tecniche di preparazione dei campioni in laboratorio; si ritiene tuttavia opportuno segnalare alcune precauzioni che dovrebbero essere sempre attuate per il caso specifico dei microelementi. La segnalazione viene fatta sotto forma di veloce rassegna, rimandando, per notizie più ampie di carattere critico o anche descrittivo, alle specifiche pubblicazioni indicate nella bibliografia generale riportata in fondo alla nota.

Le attenzioni per evitare inquinamenti dovranno essere attuate fin

dal momento del campionamento del terreno in campo: gli utensili usati per il prelevamento, i recipienti impiegati per l'esecuzione del campione rappresentativo, i sacchetti destinati ad accogliere i campioni, ecc., tutto deve essere controllato per una scrupolosa igiene chimica. A proposito dei sacchetti non è certo superfluo avvertire che una fonte non trascurabile di inquinamento può essere dovuta, per esempio, alla tela lavata con detersivi a base di boro, oppure a certi tipi di carta che cedono facilmente boro o tracce di metalli pesanti ecc. I sacchetti più adatti sono probabilmente da ritenere quelli fatti di tela, a tessuto fitto, non colorata, lavata a fondo e ben sciacquata con acqua di fonte.

I maggiori e più gravi inquinamenti si possono però verificare in laboratorio.

Per l'essiccamento, che deve essere effettuato all'aria a temperatura ambiente, i campioni di terreno vanno stesi in strato sottile su lastre di vetro ben pulite e vanno tenuti in ambiente lontano da possibili fumi o polveri.

Per la separazione della terra fina è sempre opportuno usare setacci a maglie di sostanza plastica o di acciaio inossidabile.

La polverizzazione del campione, quando questa operazione è necessaria, dovrà essere eseguita in mortaio di agata con pestello di agata.

Cura ancora più scrupolosa dovrà essere riposta per l'igiene chimica di tutti gli utensili che vengono impiegati nelle operazioni analitiche.

Il tipo di vetro delle vetrerie dovrà essere adatto per l'elemento che deve essere ricercato e dosato: si eviterà pertanto il vetro pirex (che è un borosilicato contenente anche tracce di zinco, piombo e arsenico) nelle determinazioni del boro ecc.

La vetreria impiegata dovrà essere perfettamente esente da elementi inquinanti. Una efficace pulitura è costituita da ripetuti lavaggi eseguiti dapprima con soda caustica diluita, poi con acido solforico diluito, seguiti da acqua distillata e da una soluzione di un composto chelante, — per esempio, soluzione di EDTA consigliata da Prince [1]) — ed infine ripetutamente con acqua ridistillata.

Utile precauzione, però non sempre attuabile, è anche quella di riservare per le microdeterminazioni un locale separato dal laboratorio adibito al lavoro corrente, dove gli inquinamenti possibili sono continui e gravi.

Molti sono gli utensili o le attrezzature comuni di laboratorio che devono essere usate con razionali attenzioni: i beccucci a gas, i trian-

---

[1]) PRINCE, A. L.: *Methods in soil analysis.* In: Chemistry of the soil. Ed. by F. E. Bear. Reinhold Publ. Corp. 1955.

golini, i bagnimaria, i rubinetti, ecc. possono essere fonti di inquinamenti metallici; i tubi e tappi di gomma contengono zinco e altri elementi minerali; i crogioli, le spatole, le anse di platino possono trattenere per adsorbimento sulla superficie tracce di vari metalli ma più specialmente di ferro; ecc.

Anche l'uso dei filtri di carta dovrà essere limitato all'indispensabile sostituendo dove è possibile l'operazione della filtrazione con la centrifugazione. La carta da filtro infatti trattiene spesso tracce di microelementi difficilmente spostabili col lavaggio.

Particolare cura dovrà essere riposta nella preparazione dell'acqua distillata: in molti casi è assolutamente indispensabile usare acqua ridistillata in apparecchi di tutto vetro (non pirex per il boro, ecc.) o meglio di quarzo fuso. E' consigliabile sempre la completa demineralizzazione dell'acqua bidistillata mediante passaggio su colonna a letto di resina cationica e di resina anionica. La conservazione dovrà essere effettuata, specialmente per certi elementi, in recipienti di polietilene.

Tutti i reattivi devono essere controllati nella loro purezza ed eventualmente purificati all'atto dell'uso. E' tuttavia sempre necessario eseguire, contemporaneamente alle analisi dei campioni, anche delle prove in bianco complete delle operazioni analitiche e delle aggiunte di reattivi come per le analisi dei campioni in esame.

Nelle determinazioni di quantità estremamente piccole di elementi, come nel caso dei microelementi del terreno, non saranno mai troppe le precauzioni e le cure per una perfetta igiene chimica.

---

# BORO

## GENERALITA' SULL'ESTRAZIONE.

Le prime ricerche sul contenuto in boro dei terreni si sono rivolte principalmente alla determinazione del boro totale, ma tale dato si è rivelato insufficiente e non adatto a dare una indicazione dello stato borico di un terreno per quanto riguarda la sua disponibilità per le colture.

Fra i vari estraenti usati per la determinazione del boro assimilabile, l'acqua secondo la tecnica di BERGER e TRUOG (2) è l'estraente più largamente e diffusamente adottato.

Questo metodo, che non è certo esente da critiche, ha il vantaggio di una grande semplicità e rapidità di esecuzione pur fornendo dati attendibili e ben riproducibili. E' un metodo inoltre largamente controllato che ha già avuto una vasta diffusione.

Alcuni (12) ritengono più rispondente ai fini agronomici un'estrazione acida; altri ancora mettono in rilievo i vantaggi di usare, anche per il boro, una soluzione tamponata di acetato.

Col metodo di TAVERNIER e JACQUIN (17), citato da DEMOLON e LEROUX (6), vien distinta una frazione di boro solubile in acido fosforico all'85%, una frazione di boro solubile in acqua bollente e un boro totale.

Secondo WHETSTONE, ROBINSON e BYERS (18) il boro solubile in acqua rappresenterebbe la frazione prontamente assimilabile; il boro solubile in acidi la quantità massima sotto forma assimilabile; il boro totale comprenderebbe anche le riserve presenti sotto forma di tormalina e di altri boro-silicati difficilmente attaccabili.

Tra gli acidi concentrati usati sembra che l'acido fosforico all'85% (18) abbia dato i migliori risultati.

BOTTINI (4) e successivamente BOTTINI e POLESELLO (5) determinano una frazione di « boro solubile » mediante una estrazione con etere in Soxhlet con un contatto di 6 ore.

GENERALITA' SULLA DETERMINAZIONE.

Per la determinazione del boro negli estratti ottenuti, i metodi più adottati e più adatti, data la piccola quantità presente generalmente nei terreni, sono i metodi colorimetrici.

Fra i più in uso ricordiamo il metodo alla curcumina secondo NAFTEL (4) (10), il metodo alla chinalizarina (16) (17) (18), il metodo al cromotropo B (16), il metodo alla diantrimide (1,1' diantrachinolamina) (14), il metodo al carminio o acido carminico (8).

E' infine da ricordare anche un metodo fluorimetrico con benzoina, che però è adatto solamente per concentrazioni che siano dell'ordine di quelle del boro totale del terreno.

In generale i reattivi usati per le determinazioni colorimetriche si possono dividere in due gruppi: quelli che reagiscono solo in presenza di acido solforico concentrato e quelli che reagiscono in soluzione alcoolica e acquosa. Fra questi ultimi per ora si conosce solo la curcumina. Il metodo al carminio o all'acido carminico (8) pur richiedendo l'uso di acido solforico concentrato, offre tuttavia il vantaggio di una buona riproducibilità e di una grande semplicità, però non ha avuto una vasta applicazione.

Molto più usati sono invece i metodi alla chinalizarina e alla curcuma.

I metodi alla curcuma hanno il vantaggio, relativamente alla chinalizarina, di fornire una maggiore sensibilità e di non richiedere l'uso di acidi forti e concentrati: sono però più lunghi e laboriosi per le varie operazioni di evaporazione e di filtrazione.

Il motodo alla curcuma per determinazioni spettrofotometriche su estratti acquosi è stato messo a punto da SILVERMAN e TREGS (15). E' poi stato semplificato da DIBLE, TRUOG e BERGER (7) che lo hanno adattato alla determinazione del boro nei terreni e nelle piante.

Per la descrizione di altri metodi di estrazione e di determinazione si può ricorrere ai citati testi di consultazione.

DESCRIZIONE DEI METODI ADOTTATI.

BORO TOTALE per fusione alcalina (1) (3).

*Estrazione.*

*Reattivi:* — Carbonato sodico anidro.
— Acqua ridistillata.
— Acido solforico 4 N. Cc 110 acido solforico d. 1.84 si portano a 1000 cc.
— Alcool elitico (o metilico) anidro.
— Carbonato potassico solido.
— Acido solforico 0.36 N. Cc 10 di acido solforico d. 1.84 si portano a 1000 cc.

Per la estrazione del boro totale si ricorre generalmente alla fusione con carbonato sodico anidro. Questa operazione viene eseguita partendo da quantità di terreno che variano a seconda degli autori da g 0,5 a g 5 con l'aggiunta di $Na_2CO_3$ anidro nelle quantità rispettivamente di g 2-3 e g 15. Più comunemente la fusione viene fatta su g 0.5 di terreno con g 3 di $Na_2CO_3$ anidro.

g 0.5 di terra fina (1 mm) secca all'aria, finemente polverizzata in mortaio, vengono mescolati accuratamente con 3 g di carbonato sodico anidro in crogiolo di platino. La fusione viene effettuata in muffola elettrica a una temperatura di 900-950° C. Quando la massa è calma e perfettamente fusa si toglie il crogiolo dalla muffola e, dopo averlo fatto ruotare rapidamente con le dovute precauzioni (pinze con punte di platino) per ottenere uno strato sottile della massa lungo le pareti, lo si immerge in un bicchiere da 250 cc contenente circa 50 cc di $H_2O$ bidistillata.

Si copre il bicchiere con un vetro d'orologio e dopo raffreddamento si unisce lentamente in più volte acido solforico 4 N finchè la massa è disciolta e il pH ha raggiunto il valore di 5.5-6.0.

La soluzione così ottenuta si porta in pallone tarato da 500 cc lavando più volte il bicchiere, il crogiolo e il vetro d'orologio con acqua bidistillata fino a raggiungere un volume non superiore ai 150 cc. Si porta poi a volume con alcool, si sbatte, si lascia in riposo; si filtra quindi decantando oppure si centrifuga.

Cc 400 della soluzione limpida si portano in bicchiere da 600 cc, si aggiungono cc 100-150 di acqua, si alcalinizza con $K_2CO_3$ e si fa evaporare a bagnomaria fino a piccolo volume. Indi si trasporta in capsula di platino e si porta a secco. Si calcina per distruggere la sostanza organica senza però superare i 450° C. Dopo raffreddamento si uniscono cc 5 di $H_2SO_4$ 0.36 N e si mescola accuratamente.

*Determinazione.*

Su cc 2 della soluzione si esegue la determinazione colorimetrica come viene descritto più avanti.

BORO ASSIMILABILE (2) (7) (11) (13) (idrosolubile) secondo BERGER e TRUOG (2).

*Estrazione.*

*Reattivi:* — Acqua ridistillata.
— Cloruro di calcio ($CaCl_2$ $2H_2O$).
— Soluzione satura di idrato di calcio ($Ca(OH)_2$).
— Acido solforico 0.36 N. Cc 10 di acido solforico d. 1.84 si portano a 1000 cc.

A g 20 di terra fina (1 mm) secca all'aria, posti in una beuta si aggiungono cc 40 di acqua bidistillata. Si mantiene all'ebollizione a piccola fiamma per 5 minuti con refrigerante a ricadere. Dopo raffreddamento si filtra o si centrifuga. Nel caso che il filtrato presenti intorbidamento si può facilitare la chiarificazione aggiungendo un po' (non più di g 0.05) di cloruro di calcio. Cc 20 del filtrato si portano a secco in capsula di porcellana con cc 2 di soluzione satura di idrato di calcio.

Si calcina molto adagio (non superare i 450° C) per distruggere la sostanza organica eventualmente presente. Si lascia raffreddare, si riprende con cc 20 di acido solforico 0.36 N e si filtra. Sul filtrato si opera la determinazione colorimetrica.

*Determinazione.*

Sia per il boro totale che per il boro assimilabile viene effettuata la determinazione colorimetrica con carminio secondo HATCHER e WILCOX (8).

*Reattivi:* — Acido cloridrico concentrato e purissimo d. 1.19.
— Acido solforico concentrato e purissimo d. 1.84.
— Soluzione di carminio 40 : g 0.5 di carminio, (oppure di acido carminico) si versano in g 1000 di acido solforico concentrato agitando di tanto in tanto fino a soluzione completa (la solubilizzazione completa si raggiunge dopo 2-3 giorni).
— Soluzione standard di acido borico. Sciogliere g 0.5 di $H_3BO_3$ in acqua ridistillata e diluire a 1 litro. (Soluzione A : cc 1 = mg 0.5 di $H_3BO_3$). Cc 100 della Soluzione A si diluiscono poi a cc 1000. (Soluzione B : cc 1 = mg 0.05 di $H_3BO_3$). Cc 100 della soluzione B si portano a cc 500. (Soluzione C : Cc 1 = mg 0.01 di $H_3BO_3$). Cc 50 della soluzione C si portano poi a cc 500. (Soluzione D : cc 1 = mg 0.001 di $H_3BO_3$). Volendo partire da una soluzione contenente mg 0.5 di boro (B) per ogni cc si scioglieranno in 1 litro d'acqua ridistillata g 2.8578 di acido borico, operando poi le necessarie diluizioni.

In una beuta di vetro esente da boro e perfettamente asciutta si pipettano cc 2 di estratto.

Nella determinazione del boro totale si esegue la determinazione su g 0.2 di terra fina; nella determinazione del boro assimilabile su g 2 di terra fina.

Si aggiungono 2 gocce di HCl concentrato e cc 10 di $H_2SO_4$ concentrato. Si mescola. Dopo raffreddamento si aggiungono cc 10 di soluzione di carminio 40. Si mescola e si lascia in riposo almeno per 45

minuti. Travasando lentamente si porta la soluzione in cuvetta da colorimetro e si opera la lettura a 585 mμ.

Per eliminare errori dovuti ad eventuali impurità dei reattivi, usando un colorimetro a compensazione con doppia cellula fotoelettrica (tipo colorimetro Lange), l'inizio e il fondo scala vengono fissati con soluzioni in bianco che hanno subito le stesse manipolazioni e che contengono gli stessi reattivi delle soluzioni in esame.

Le letture vengono riferite ad una curva standard costruita fra 0 e 50 γ di acido borico ($H_3BO_3$) prelevando con micropipette di precisione le seguenti quantità che con acqua ridistillata si portano al volume di cc. 2.

Dalla soluzione D : cc 1 = 1 γ, cc 2 = 2 γ; dalla soluzione C: cc 0.5 = 5 γ, cc 1 = 10 γ, cc 2 = 20 γ; dalla soluzione B : cc 0.5 = 25 γ, cc 1 = 50 γ. Per passare da $H_3BO_3$ a B il fattore è 0.175. Volendo costruire la curva espressa direttamente in B si dovrà operare fra 0 e 10 γ di B prelevando le diverse quantità da soluzioni appositamente preparate.

Per l'aggiunta dei reattivi, lo sviluppo del colore e la lettura fotometrica si procede come precedentemente descritto.

La costruzione della curva deve essere ripetuta ad ogni serie di determinazioni.

BIBLIOGRAFIA.

(1) BERGER, K. C., TRUOG, E. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 11: 540-549, 1939.
(2) BERGER, K. C., TRUOG, E. Soil Sci., 57, 1:25-36, 1944.
(3) BERTRAND, G., SILBERSTEIN, L. C.R.Ac.Sci., 208, 1453, 1939.
(4) BOTTINI, E. Ann. Sperim. Agr., n.s. III:733-757, 1949.
(5) BOTTINI, E., POLESELLO, A. Ann. Sperim. Agr., n.s. VIII:549-574, 1954.
(6) DEMOLON, A., LEROUX D.: *Guide pour l'étude experimentale du sol.* Gauthier-Villars, Imp. Ed. Paris, 1952.
(7) DIBLE, D. T., TRUOG, E., BERGER, K. C. Anal. Chem., 26, 2:418-421, 1954.
(8) HATCHER J. O., WILCOX, L. V. Anal Chem., 22:567, 1950.
(9) MAUNSELL, P. L. New Zealand J. Sci, Tech., 22, 101B, 1940.
(10) NAFTEL, J. A. Ind. Eng Chem. Anal. Ed. II:407, 1939.
(11) PEECH, M.: *Chemical Methods for Assessing Soil Fertility.* In: Diagnostic techniques for soils and crops. Washington, 1949.
(12) PHILIPSON, T. Acta Agriculturae Scandinavica, II, 2, 1953.
(13) PRINCE, A. L.: *Methods in Soil Analysis.* In: Chemistry of the soil. Ed. by F. E. Bear. Reinhold Publishing Corp. 1955.

(14) RIEHM, H. Agrochimica n. 2: 91-106, 1957.
(15) SILVERMAN, L. TREGS, K. Analyt. Chem., 25, 8:1264-1267, 1953.
(16) STETTBACHER, A., Mitt. Lebensm. n. Hyg. 29, 201, 1938. Cit. in Chem. Abstracts 33, 2642.
(17) TAVERNIER, J., JACQUIN, P., C. R. Acad. Agric., t. 35 p. 270, 1949.
(18) WHETSTONE, R. R., ROBINSON, W. A., BYERS, A. G., U.S. Depart. Agric., Washington, Techn., Bull. 797 1942.

*Testi di consultazione:* A.O.A.C. Boltz, Jackson, Lange, Snell e Snell.

# COBALTO

## GENERALITA' SULL'ESTRAZIONE.

La maggior parte dei lavori riguardanti il contenuto in cobalto dei terreni si basa sulla determinazione del cobalto totale o comunque del cobalto solubile in acidi concentrati. Solo recentemente alcuni studiosi hanno effettuato ricerche ed esperienze per poter stabilire il valore del dosamento di quote da definire scambiabili e assimilabili.

Per la determinazione del cobalto totale sono stati usati i seguenti trattamenti di estrazione: fusione alcalina con carbonato sodico (8) (11), disgregazione con acido fluoridrico, attacco con acido perclorico (4) (5) (7) (10), attacco con acido fluoridrico e acido perclorico insieme (9) (12), attacco con acqua regia (4).

E' da citare anche un metodo rapido basato sul trattamento con bisolfato di potassio (1): il metodo avrebbe dato risultati buoni, confrontabili con quelli ottenuti con il metodo di HOLMES (10) all'acido perclorico.

Le tecniche di estrazione e gli estraenti proposti, provati o comunque usati, per la valutazione delle frazioni assimilabili del cobalto sono alquanto numerosi. Mancano però ancora dati sperimentali sufficienti per l'adozione di un metodo di sicuro affidamento e di largo uso.

L'acido acetico 0.5 N (al 2.5%) è stato finora l'estraente più usato e più studiato (2) (12). Ci citano inoltre: acetato $NH_4$ 1 N (7), acetato $NH_4$ neutro (2), acido acetico 0.5 N a pH 2.71 (7), acido carbonico saturo a pH 5.45 (7), acido cloridrico 0.1 N (2), acido cloridrico 2 N (2), acido cloridrico 0.01 N (4), acetato $NH_4$ tamponato a pH 4 (3), soluzione di lattato secondo EGNER-RIEHM (13).

## GENERALITA' SULLA DETERMINAZIONE.

Per la determinazione del cobalto negli estratti di terreno è necessaria innanzi tutto la sua separazione: l'operazione è piuttosto delicata per le interferenze che possono risultare dalla presenza di diversi metalli quali il ferro, il rame, il cromo ecc.

I reattivi più usati per la separazione sono il tiocianato di potassio, il dietilditiocarbammato e il ditizone.

Per la determinazione colorimetrica i reattivi e le tecniche adottate sono innumerevoli e basate soprattutto sull'uso di: $\alpha$ nitroso $\beta$ naftolo; $\beta$ nitroso $\alpha$ naftolo; o-nitroso-fenolo; o-nitroso-cresolo; sale nitroso R; ecc.

Tecniche, che per lo sviluppo del colore impiegano l'o-nitroso-cresolo, sono state messe a punto da HOLMES (10), da PRINCE (12), da GREGORY (8) per i terreni, da ELLIS e THOMPSON (6) per sostanze organiche di varia origine.

Il reattivo più usato è però il sale nitroso R (sale sodico dell'1-nitroso- naftolo 3-6 disolfonico) il quale è stato applicato con varie tecniche.

Una tecnica rapida basata sull'impiego del β-nitroso α-naftolo e del cianuro di potassio è stata messa a punto da ALMOND (1). In essa l'uso del KCN rappresenta però senza dubbio, un grave inconveniente.

DESCRIZIONE DEI METODI ADOTTATI.

COBALTO TOTALE con miscela fluoridrico-perclorica.

*Estrazione.*

*Reattivi:* — Acqua bidistillata.
— Acido perclorico purissimo al 60%, d. 1.54.
— Acido fluoridrico purissimo al 48-50%.
— Acido cloridrico 1 N.
— Acilo cloridrico 0.1 N.

g 0.5 di terra fina (1 mm) secca all'aria finemente polverizzata in mortaio d'agata vengono posti in crogiolo di platino e portati in muffola alla temperatura di 400°-500° C per distruggere la sostanza organica.

Dopo raffreddamento si aggiunge: qualche goccia d'acqua, cc 1 d'acido perclorico, cc 5 di acido fluoridrico. Si fa evaporare lentamente e si porta a secco su bagno di sabbia (l'attacco deve durare 2-3 ore). Si riprende quindi il residuo con qualche goccia d'acqua, cc 0.5 di acido perclorico e cc 2.5 di acido fluoridrico. Si riporta a secco e dopo aver ripreso ancora con cc 1 di acido perclorico e cc 2-3 di acqua si riporta nuovamente a secco.

Al residuo così ottenuto si aggiungono cc 20 di HCl 1 N, si scalda per circa 15 minuti, si filtra, si lava con HCl 0.1 N e si porta al volume di cc 50 con acqua bidistillata.

*Determinazione.*

Su cc 25 della soluzione cloridrica si effettua prima la separazione del cobalto con ditizone e quindi la sua determinazione con sale nitroso R, come sarà più avanti descritto.

COBALTO ASSIMILABILE solubile in acido acetico al 2.5%.

*Estrazione.*

*Reattivi:* — Acido acetico al 2.5% (circa 0.5 N),
— Acqua bidistillata.
— Acido cloridrico 1 N.
— Acido cloridrico 0.1 N.

g 10 di terra fina (1 mm) vengono estratti con cc 200 di una soluzione al 2.5% di acido acetico (0.5 N), mantenendo in agitazione per una notte. Dopo filtrazione e lavaggio con acqua bidistillata l'estratto viene portato a secco e calcinato [1]) cautamente. Quindi si riprende il residuo con cc 20 di HCl 1 N, si scalda per circa 15 minuti, si filtra, si lava con HCl 0.1 N e si porta in palloncino al volume di cc 50.

---

[1]) Per distruggere la sostanza organica eventualmente disciolta, PRINCE (12) riprende 3-4 volte il residuo con cc. 5-10 di acqua ossigenata e riporta a secco.

*Separazione del cobalto con ditizone.*

*Reattivi:* — Citrato di sodio al 10%.
— Idrato di ammonio 1:1.
— Indicatore m-cresolporpora.
— Soluzione di ditizone (difenilditiocarbazone) al 0.02% in tetracloruro di carbonio.
— Acido solforico concentrato d. 1.84.
— Acido perclorico purissimo al 60%, d. 1.54.

A cc 25 della soluzione cloridrica [1]) (che corrisponde a g 0.25 di terreno se proviene dall'attacco per il cobalto totale, e a g 5 di terreno se proviene dall'attacco acetico) portati in imbuto separatore vengono aggiunti cc 10 di citrato sodico al 10% e idrato di ammonio 1:1 fino a pH 8.5 (indicatore m-cresolporpora). Se si forma precipitato bisogna aggiungere ancora del citrato di sodio.

Si estrae quindi la soluzione sbattendo per 1′ con cc 10 di ditizone. Si lascia in riposo e si separa la fase di tetracloruro. L'estrazione va ripetuta prima con altri cc 10 di ditizone e poi con cc 5 finchè l'ultimo estratto ha la stessa colorazione della soluzione di ditizone puro. Gli estratti riuniti in un altro imbuto separatore vengono poi lavati con cc 5 di acqua bidistillata, trasportati in bicchierino e fatti evaporare completamente a non elevata temperatura (su bagnomaria).

Il residuo viene poi ripreso con cc 0.5 di acido solforico concentrato e cc 0.5-1 di acido perclorico. Si evapora fino alla comparsa di fumi bianchi di acido solforico. Se la soluzione non è incolore è necessario aggiungere ancora qualche goccia di acido perclorico. Infine si fa evaporare in modo completo l'acido solforico evitando però un surriscaldamento del residuo.

*Determinazione.*

Sia per il cobalto totale che per il cobalto assimilabile viene adottata la reazione colorimetrica con sale nitroso R.

*Reattivi:* — Acqua bidistillata.
— Acido citrico [2]) 0.20 M: si sciolgono g 4.2 di acido citrico in cc 100 di acqua bidistillata.
— Soluzione tampone [2]): g 6.2 di acido borico, g 35.6 di fosfato

---

[1]) Ordinariamente non sono necessarie altre separazioni preliminari e si procede nel modo descritto. Se però si ritiene che la quantità di rame presente sia tale da disturbare la determinazione del cobalto, il rame va estratto con ditizone dalla soluzione acida prima di isolare il cobalto dalla soluzione resa alcalina. Per questa operazione la soluzione cloridrica si estrae tre volte o più con ditizone e si continua come descritto.

[2]) Queste soluzioni vanno purificate a mezzo di estrazioni ripetute prima con una soluzione di ditizone allo 0.05% in tetracloruro di carbonio finchè la fase acquosa diventa giallastra e la fase di tetracloruro rimane verde e poi con solo tetracloruro finchè il colore giallo della soluzione sparisce.

bisodico anidro e cc 500 di idrato sodico 1 N vengono portati a cc 1000 con acqua bidistillata.

— Acido nitrico concentrato purissimo d. 1.40.

— Sale nitroso R: g 0.2 in cc 100 di acqua bidistillata. Se conservata al buio la soluzione non si altera per alcuni mesi.

— Soluzione standard di cobalto. Per la preparazione della soluzione standard si può usare o il cloruro ($CoCl_2 \cdot 6\ H_2O$) o il nitrato ($Co(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$) o il solfato ($CoSO_4 \cdot 7\ H_2O$). Questo ultimo va scaldato per 6-8 ore a 250°-300° fino a peso costante. Partendo dal cloruro, sciogliere g 0.4037 di $CoCl_2 \cdot 6\ H_2O$ in acqua, aggiungere cc 10 di HCl conc. e portare a cc 1000. (Soluzione A: cc 1 = mg 0.1 di Co). Cc 50 della soluzione A si portano a cc 500. (Soluzione B: cc 1 = 0.01 di Co = 10 $\gamma$ di Co per cc). Cc 50 della soluzione B si portano a cc 500. (Soluzione C: cc 1 = mg 0.001 di Co = 1 $\gamma$ di Co per cc).

Al residuo ottenuto dopo l'estrazione con ditizone si aggiungono: cc 1 della soluzione di acido citrico, cc 1-2 della soluzione tampone (il pH dovrebbe risultare di circa 7.9-8) e cc 0.5 esatti della soluzione di sale nitroso R. Si porta all'ebollizione per 1 minuto, si aggiunge cc 1 di acido nitrico concentrato e si fa bollire ancora per 1 minuto. Si raffredda la soluzione al buio e dopo averla portata al volume di cc 10, si esegue la lettura spettrofotometrica a 420 m$\mu$.

Il fondo scala viene eseguito con una soluzione in bianco che ha subito l'aggiunta di tutti i reattivi e le stesse operazioni delle soluzioni in esame.

Per la costruzione della curva standard si opera fra 1 e 10 $\gamma$ di Co.

BIBLIOGRAFIA.

(1) ALMOND, Hy, Analytical Chem. 25:166, 1953.
(2) BANERJEE, D. K., BRAY, R. H., MELSTED, S. W., Soil Sci, 75:421-431 1953.
(3) BARON H., Landw. Forsch., 7, 82-89, 19.
(4) BOTTINI, E., POLESELLO, A., Ann. Sperim. Agr., VIII, 2:549-744, 1954.
(5) CAMBI, G., Annali Sper. Agr. III, 4:963-973, 1949.
(6) ELLIS, G. H., THOMPSON, J. F., Ind. Eng. Chem. 17:254-257, 1945.
(7) GIOVANNINI, E., USAI, R., DORE G., Studi Sassaresi. Sezione III, Vol. II:60-75, 1954.
(8) GREGORY, R. L., MORRIS, C. J., ELLIS, G. H., J. Assoc. Off. Agr. Chemists 34:710-716, 1951.
(9) HILL, A. C., TOTH, S. J., BEAR, F. E., Soil Sci., 76:273-284, 1953.
(10) HOLMES, R. S. Soil Sci., 59:77-84, 1945.
(11) KUBOTA, J., Soil Sci., 85:130-140, 1958.
(12) PRINCE, A. L.: *Methods in Soil Analysis.* In: Chemistry of the Soil. Ed. by F. E. Bear. Reinhold Publishing Corp. 1955.
(13) RIEHM, H., Ann. Agronomiques N. 3:349-359, 1953.

*Testi di consultazione:* Charlot e Gauguin, Jackson, Piper, Sandell, Snell e Snell.

# MANGANESE

## GENERALITA' SULL'ESTRAZIONE.

Il manganese è uno degli elementi indispensabili alla nutrizione delle piante che lo richiedono però soltanto in quantità piccolissime. Nei terreni invece esso è presente di norma in quantità relativamente elevate, ma in varie forme chimiche con solubilità assai divergenti. Occorre quindi distinguere fra il manganese totale e quelle frazioni che, essendo di diversa solubilità, possono rappresentare riserve di accessibilità più o meno difficili per la nutrizione delle piante.

La presenza di queste forme variamente solubili, e i reciproci rapporti delle loro concentrazioni nei terreni, dipendono da diversi fattori fra cui il pH e lo stato di ossi-riduzione sono da considerarsi i più importanti. Variazioni del pH e dello stato di ossi-riduzione portano a conseguenti variazioni nelle concentrazioni delle forme di diversa solublità di Mn dovute a passaggi di valenza del Mn secondo il noto ciclo di DION e MANN (8).

Il contenuto in Mn totale dei terreni, che pur può rappresentare un dato di capitale importanza per il geologo e il pedologo, è tuttavia sempre di poca utilità agli effetti agrari. A questi effetti acquista invece un particolare significato la conoscenza delle quantità « assimilabili » che sarebbero costituite dai composti del Mn bivalente facilmente solubili in acqua, dagli ioni $Mn^{2+}$ adsorbiti dai colloidi del terreno e perciò scambiabili e infine da forme non solubili di Mn tri-e tetravalente che però possono passare facilmente alla forma solubile bivalente per azione di sostanze riducenti.

La somma di queste frazioni (Mn idrosolubile, Mn scambiabile, Mn facilmente riducibile) costituisce il così detto « manganese attivo » (LEEPER, 1935) ossia il Mn di pronta o, comunque di accessibile disponibilità per le piante.

Talvolta, come per esempio in tutti quei casi in cui le piante accusino fenomeni di tossicità per presunto eccesso di Mn, può essere utile determinare e considerare separatamente le tre predette forme di Mn.

L'estrazione del Mn totale può venire effettuata con varie modalità: mediante fusione alcalina con carbonato sodico e potassico (7), mediante fusione con $KHSO_4$ (17) o, più frequentemente, mediante disgregazione con miscela $HF$-$H_2SO_4$ (6).

Invece della fusione o della disgregazione alcuni autori preferiscono ricorrere all'estrazione con acidi forti concentrati: acido cloridrico, acido nitrico (6), acido perclorico, miscela acido solforico-acido nitrico, acqua regia (3) (4).

Per la valutazione delle frazioni assimilabili sono stati usati diversi estraenti e diverse tecniche di estrazione (*): acqua, acqua carbonicata, acido acetico, acido citrico, nitrato di calcio e di magnesio, metafosfato sodico, acetato di ammonio, acetato di ammonio più idrochinone, pirofosfato di sodio o di potassio, ecc.

Attualmente il metodo più adottato è basato sul procedimento proposto da LEEPER nel 1935 (14) e modificato successivamente da diversi Autori (2) (6) (9) (10) (11) (13) (15). Secondo tale metodo viene determinato: *a)* il Mn scambiabile con acetato di $NH_4$ 1 N neutro secondo SCHOLLENBERG (18) e *b)* il Mn riducibile dall'idrochinone allo 0.2% estratto con la stessa soluzione di acetato. La somma dei due dati fornisce il Mn attivo.

Recentemente sono state proposte altre tecniche meno laboriose che si basano sull'uso di estraenti diversi (BITTEL (2), HOFF e MEDERSKI (12).

GENERALITA' SULLA DETERMINAZIONE.

La determinazione colorimetrica del manganese si basa sulla sua ossidazione ad acido permanganico il cui dosaggio colorimetrico risulta sensibile e preciso anche per quantità presenti in tracce.

L'ossidazione del manganese a $MnO_4^-$ può venir effettuata con vari ossidanti; biossido di piombo, bismutato sodico, persolfato di K, periodato di K e infine tetrametildiaminodifenilmetano.

Il biossido di piombo e il bismutato sodico offrono lo svantaggio di dover effettuare, prima della lettura colorimetrica, la loro eliminazione o per filtrazione o per centrifugazione. Inoltre il biossido di piombo richiede l'uso di una forte quantità di $HNO_3$ concentrato che ha l'inconveniente di provocare ebollizioni tumultuose.

Il persolfato dà invece una colorazione poco stabile: quando però il manganese è presente in piccolissima quantità con esso si ottengono risultati attendibili perchè svolge un'azione ossidante molto rapida, più rapida di quella del periodato.

L'ossidante più sicuro è il periodato di potassio usato in presenza di appropriate quantità di acido ortofosforico.

L'acido fosforico elimina le interferenze dovute a piccole tracce di cloruri e alla colorazione degli ioni ferrici, stabilizza inoltre lo ione permanganico $MnO_4^-$ impedendo la formazione di periodati o iodati di Mn.

Se si opera con il periodato in mezzo nettamente nitrico o solforico le soluzioni colorate sono stabili indefinitamente.

---

(*) Cfr. l'ampia bibliografia riportata nei lavori di LEROUX (16) e di GATTORTA (11).

DESCRIZIONE DEI METODI ADOTTATI.

MANGANESE TOTALE mediante attacco fluoridrico-solforico.

*Estrazione.*

*Reattivi:* — Acqua bidistillata.
— Acido fluoridrico purissimo al 48-50%.
— Acido solforico concentrato purissimo d. 1.84.
— Acido solforico diluito 1:3.
— Acido nitrico concentrato purissimo d. 1.40.

A g 0.5-1 di terra fina (1 mm) secca all'aria, polverizzata in mortaio, dopo calcinazione in crogiolo di platino vengono aggiunti: qualche goccia d'acqua, cc 3-5 di acido fluoridrico e cc 2 di acido solforico purissimi. Si scalda e si fa evaporare lentamente su bagno di sabbia fino a secchezza. Dopo raffreddamento si lavano le pareti del crogiolo con poca acqua, si aggiungono cc 2 di acido solforico diluito, poche goccie di acido nitrico e si fa evaporare nuovamente fino alla comparsa dei fumi di acido solforico.

Il residuo così ottenuto, ripreso con cc 10 di acqua si porta all'ebollizione e quindi si filtra per filtro da solfati lavando con acqua calda fino a un volume di circa 50 cc (*).

*Determinazione* per ossidazione con periodato di potassio.

Su cc 10-20 o più della soluzione così ottenuta si opera la determinazione colorimetrica come descritto più innanzi.

MANGANESE SOLUBILE IN ACIDI CONCENTRATI.

*Estrazione.*

In generale l'acido più adottato è l'acido cloridrico concentrato. I dati ottenuti con acido nitrico concentrato praticamente non differiscono. Se l'attacco viene eseguito on acido cloridrico la determinazione finale risulta più lunga perchè bisogna raggiungere la completa eliminazione dello ione cloro.

Si opera l'attacco su g 1-5 di terra fina (1 mm) secca all'aria e i dati in generale sono di poco inferiori a quelli ottenuti con la disgregazione fluoridrica.

Il filtrato ottenuto dall'attacco cloridrico si porta quasi a secco su bagnomaria. A freddo si aggiungono cc 10 di acido nitrico concen-

---

(*) In qualche caso può risultare necessario riprendere il residuo e il filtro nuovamente con HF e $H_2SO_4$ per non perdere eventuali piccole quantità di manganese più difficilmente attaccabili.

trato e si fa digerire a caldo per circa mezz'ora. Si aggiungono poi cc 30 di acido solforico (1:1) e si fa evaporare per eliminare tutto il cloro, fino alla comparsa di densi fumi di acido solforico.

Il residuo ripreso con cc 30-40 di acqua si porta all'ebollizione, quindi si filtra per filtro da solfati lavando con acqua calda e portando al volume di cc. 100.

Per la determinazione si procede come descritto più innanzi.

MANGANESE SCAMBIABILE, FACILMENTE RIDUCIBILE E « ATTIVO ».

*Estrazione.*

*Reattivi:* — Acetato di ammonio 1 N a pH 7.
— Acido solforico concentrato purissimo d. 1.84.
— Acqua bidistillata.
— Idrochinone solido.

g 10 di terra fina (1 mm), secca all'aria, si trattano con cc 200 di una soluzione di acetato di ammonio 1 N a pH 7 e si mantengono in agitazione per un'ora e in riposo per 24 ore.

Si filtra alla pompa su Buchner, si lava con cc 200 di soluzione di acetato. Il filtrato vien fatto evaporare in capsula di porcellana, prima su bagnomaria e quindi su bagno di sabbia.

Il residuo viene ripreso con cc 10 di acido solforico concentrato, e vien trasportato con piccole porzioni di acqua in un Kjeldahl da cc 100.

Si fa bollire, fino alla comparsa dei fumi bianchi di acido solforico, per distruggere la sostanza organica ed eliminare tutto il cloro che poteva ancora essere presente.

Si lascia raffreddare, si diluisce con acqua, si filtra su carta da solfati raccogliendo il filtrato in palloncino da cc 100 e lavando con acqua fino al segno.

Il terreno rimasto sul filtro dopo la prima estrazione con acetato viene portato col filtro stesso in matraccio di Stohmann, vi si aggiungono cc 200 di acetato 1 N e g 0.2 di idrochinone. Si mantiene in agitazione per mezz'ora e si procede poi come precedentemente descritto.

Il Mn contenuto nel primo estratto rappresenta il Mn scambiabile, quello del secondo estratto il Mn facilmente riducibile.

*Determinazione.*

*Reattivi:* — Acqua bidistillata.
— Acido solforico concentrato purissimo d. 1.84.
— Acido nitrico concentrato purissimo d. 1.40.
— Acido fosforico all'85%.
— Periodato (meta) di potassio solido.

— Soluzione standard di manganese. Per la preparazione della curva standard si può partire dal solfato di manganese, dal cloruro o dal permanganato di potassio di assoluta purezza.

Usando il $KMnO_4$ in soluzione (soluzione 0.1 N) è necessario acidificare la soluzione con $H_2SO_4$ e stabilizzarla con un po' di periodato di potassio solido. In generale però si preferisce partire dal $KMnO_4$ solido che viene trasformato in $MnSO_4$ per riduzione con acido ossalico o con metabisolfito sodico. Il $MnSO_4$, nelle concentrazioni adatte per i punti di curva, viene successivamente ossidato a permanganato procedendo nello stesso modo già descritto per lo sviluppo del colore nelle soluzioni in esame.

g 0.2789 di $KMnO_4$ si sciolgono in cc 100 di acqua, si acidifica la soluzione con $H_2SO_4$ (1:1) e si scalda fino all'ebollizione.

Si aggiunge goccia a goccia acido ossalico al 10% fino a decolorazione completa, si raffredda e si porta a cc 1000. Questa soluzione contiene g 0.1 di Mn (mg 0.1 per cc).

La determinazione del manganese si può effettuare con periodato di potassio separatamente in tutti gli estratti così ottenuti e si ottengono i dati del Mn totale, del Mn solubile in acidi concentrati, del Mn scambiabile, del Mn facilmente riducibile e, dalla somma di questi ultimi, due il « Mn attivo ».

Su tutto il filtrato o su una parte di esso, a seconda della presunta ricchezza in manganese, si effettua la determinazione del Mn nel modo seguente.

Al filtrato, portato in bicchiere, si aggiungono cc 5 di acido solforico concentrato, cc 5 di acido nitrico concentrato e cc 5 di acido fosforico all'85% e g 0.3 di periodato di potassio. Dopo riscaldamento sotto il punto di ebollizione per 10-20 minuti si lascia raffreddare, si diluisce a cc 100 o più a seconda dell'intensità del colore, si mescola e si esegue la lettura colorimetrica a 530 mμ (filtro verde). L'inizio della scala viene fatto con acqua.

Per preparare la curva di riferimento si prelevano con microburetta cc 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 6, 8, 10 corrispondenti rispettivamente a Mn mg 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40, 0.60, 0.80, 1.00. Si versano in palloncini da cc 100, si aggiungono cc 10 di $H_2SO_4$ (1:1), si diluisce con $H_2O$ e si aggiungono g 0.2 di $KIO_4$. Si fa sviluppare il colore a caldo mantenendo sotto il punto di ebollizione per 10-20 minuti. Dopo raffreddamento si porta a volume con acqua e si esegue la lettura colorimetrica a 530 mμ (filtro verde).

BIBLIOGRAFIA.

(1) BERTRAND, M. G., Ann. Chem. Analyt., 8:285-294, 1911.
(2) BITTEL, R., Ann. Agron., 1:91-109, 1957.
(3) BOTTINI, E., POLESELLO, A., Ann. Sperim. Agr. n.s. VIII, 2:549-574, 1954.
(4) CONTINO, A., Le Stazioni Sperim. Ital., 1:51, 1911.
(5) COPPENET, M., CALVET, Mme J., Ann. Agron., 3:351-358, 1952.
(6) COPPENET, M., VOIX, S. Ann. Agron., 1:118-123, 1950.
(7) DEMOLON, A., LEROUX, D.: *Guide pour l'tude experimentale du sol.* Gauthier-Villars. Imp. Ed. Paris, 1952.
(8) DION, H. G., MANN, P. J. G., J. Agric. Sci., 36:239-245, 1946.
(9) DION, H. G., MANN, P. J. G., HEINTZE, S. G., J. Agric. Sci., 37:17-22, 1947.
(10) FUJIMOTO, C. K., SHERMAN, G. D., Soil Sci., 66:131-145, 1948.
(11) GATTORTA, G., Ann. Sperim. Agr., n.s. IV, 5:789-802, 1950.
(12) HOFF, D. H., MEDESKI, N. J., Soil Sci. Amer. Proc., 22:129-132, 1958.
(13) JONES, L. H. P., LEEPER, G. W., Plant and Soil., 4:154-159, 1951.
(14) LEEPER, G. W., Proc. Roy. Soc. Victoria, 47:225-261, 1935.
(15) LEEPER, G. W., Soil Sci., 63:79-94, 1947.
(16) LEROUX, D., C. R. Acad. Agric., 30:255-259, 1944.
(17) PRINCE, A. L.: *Methods in Soil Analysis.* In: Chemistry of soil, Ed. da F. E. Bear. Reinhold Publishing Corp., 1955.
(18) SCHOLLENBERGER, C. Y., Soil Sci., 25:357, 358, 1938.

*Testi di consultazione:* A.O.A.C., Bear, Charlot e Gauguin, Jackson, Sandell, Snell e Snell.

# MOLIBDENO

## GENERALITA' SULL'ESTRAZIONE.

Anche per il molibdeno, come per ogni altro microelemento, le prime ricerche nel terreno si sono rivolte al suo contenuto totale. Questa determinazione fornisce sempre un dato utile, che è però di maggiore o minor valore a seconda dello scopo della indagine.

L'estrazione del molibdeno totale viene effettuata o per fusione con carbonato sodico (12), o per disgregazione con acido fluoridrico e acido solforico dopo calcinazione a 400-500° per tre ore, o ancora per disgregazione fluoridrico-solforica del residuo insolubile ottenuto da attacco cloridrico preceduto da calcinazione a 450° C (il residuo viene poi ripreso con il filtrato cloridrico precedentemente ottenuto) (6) (10).

Secondo SNELL e SNELL la fusione alcalina sarebbe più adatta per l'analisi delle rocce, mentre invece per l'analisi dei terreni sarebbe preferibile adottare l'attacco cloridrico seguito dalla disgregazione fluoridrico-solforica del residuo.

Sulla determinazione del molibdeno assimilabile è sorta in questi ultimi tempi una vasta e ricca letteratura.

Le ricerche, basate sull'uso di vari estraenti di diversa natura, sono numerosissime tanto che riuscirebbe estremamente laborioso, se non addirittura impossibile, volerne far qui soltanto un rapido cenno. Si rimanda alla letteratura citata nell'elenco bibliografico (1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 13, 14) per i lavori di comparazione o di critica dei metodi proposti o in uso.

Basterà qui elencare gli estraenti maggiormente usati: acido cloridrico 6 N, 2 N, 0.5 N, 0.0025 N; acido acetico al 25% e 0.5 N; acetato ammonico 1 N a pH 7, a pH 5, a pH 7,5, a pH 8.5, a pH 9.5, 0.2 N a pH 8.5, ossalato ammonico e acido ossalico a pH 3.3; acqua, acido nitrico da 10 N a 0.1 N; carbonato ammonico 1 N; fosfato ammonico 0.1 N; idrato sodico 0.1 N e 0.5 N; idrato di ammonio da 10 N a 1 N; fluoruro di ammonio 0.03 N; acido cloridrico 0.1 N più fluoruro di ammonio 0.03 N; ecc.

Il metodo che sembra riscuotere attualmente il maggior credito presso i vari ricercatori è quello di GRIGG (7) basato sull'uso di una soluzione di ossalato acido tamponata a pH 3.3 secondo la formula di TAMM.

Il metodo avrebbe fornito finora dati rispondenti e adatti a definire terreni carenti di molibdeno assimilabile.

Il reattivo ha un potere tampone tale da mantenere praticamente costante il pH della soluzione di buona parte dei terreni e inoltre, secondo GRIGG, il molibdeno da esso estratto formerebbe con lo ione ossalico dei complessi che impedirebbero il ristabilirsi dell'equilibrio fra la fase solida e la fase liquida.

GENERALITA' SULLA DETERMINAZIONE.

Per la determinazione del molibdeno nel terreno possono venir applicate le tecniche: spettrografica, polarografica, colorimetrica. Fra queste la tecnica colorimetrica è per ora la più usata (6) (10).

Le reazioni colorimetriche maggiormente in uso sono due: una basata sul complesso al « ditiolo » (4 metil 1-2 dimercaptobenzene) che in soluzione acida per acido minerale dà con il molibdeno un complesso, estraibile con acetato di butile, avente una colorazione verde-giallo (11) (15); l'altra basata sulla reazione tiocianato-cloruro stannoso la quale dà un complesso arancione estraibile da vari solventi organici (etere etilico, acetato di butile, acetato di etile, cicloesanolo, alcool isoamilico, etere isopropilico, ecc.). In generale però l'estraente più usato è l'etere isopropilico.

Fra le varie tecniche di estrazione del colore è da ricordare inoltre quella che adotta la miscela alcool-isoamilico e tetracloruro di carbonio (9) allo scopo di lavorare con un solvente non miscibile con l'acqua, e più pesante dell'acqua stessa.

DESCRIZIONE DEI METODI ADOTTATI.

MOLIBDENO TOTALE per fusione alcalina.

*Estrazione.*

*Reattivi:* — Carbonato sodico anidro.
— Acqua bidistillata.
— Acido cloridrico concentrato purissimo, d. 1.19.
— Acido cloridrico 3 N.

g 2 di terra fina (1 mm) secca all'aria polverizzati in mortaio d'agata e ben omogeneizzati con g 6-8 di carbonato sodico anidro vengono posti in crogiolo di platino nel quale è già stato posto g 1 di carbonato sodico anidro. Per circa 10 minuti si mantiene il crogiolo a circa 500° per distruggere la sostanza organica, portandolo quindi in muffola a 950°-1050° C fino a fusione completa (20-30 minuti).

Quando la massa è completamente fusa si fa ruotare il crogiolo

con le dovute precauzioni (pinze con punte di platino) in modo che essa si disponga lungo le pareti e quindi lo si immerge immediatamente in un bicchiere da cc 250 contenente circa cc 100 di acqua distillata. Si copre con un vetro d'orologio e si lascia in riposo una notte per ottenere, senza triturazione, la disintegrazione della massa fusa. Si fa quindi digerire a caldo per 1 ora o più.

Si filtra poi su Büchner e si lava, oppure si centrifuga.

Il molibdeno è solubile sotto forma di molibdato di sodio mentre Fe, Ti, Ca, Mg, ecc. rimangono nel precipitato.

Il filtrato si acidifica con un lieve eccesso di acido cloridrico (circa cc 2 di acido concentrato per ogni grammo di carbonato sodico) e si porta a secco.

Si riprende il residuo con cc 20 di acido cloridrico 3 N e si scalda su bagnomaria. Si filtra per separare la silice e si porta al volume di cc 100 con acqua distillata.

*Determinazione.*

Per la separazione del molibdeno e per la determinazione colorimetrica secondo il metodo al tiocianato-cloruro stannoso-etere isopropilico vedere più avanti.

MOLIBDENO ASSIMILABILE secondo GRIGG (7).

*Estrazione.*

*Reattivi:* — Soluzione estraente: g 24.9 di ossalato di ammonio e g 12.605 di acido ossalico si portano a cc 1000 con acqua bidistillata.
Si aggiusta il pH al valore 3.3.
— Acqua bidistillata.
— Acido cloridrico concentrato purissimo, d. 1.19.

g 25 di terra fina (1 mm), secca all'aria, posti in bottiglia di Stohman da cc 500 con cc 250 di soluzione estraente si mantengono in agitazione per 12 ore. Si filtra. Si portano a secco su bagnomaria cc 200 del filtrato, in bicchiere di vetro pirex o in capsula, e quindi si calcina in muffola a 450° C per almeno 4 ore al fine di distruggere completamente la sostanza organica.

Si riprende con cc 10 di acqua calda e cc 10 di HCl concentrato, si scalda fino a completa solubilizzazione.

Si filtra portando al volume di cc 100.

*Determinazione.*

Sia per il molibdeno totale come per il molibdeno assimilabile la determinazione viene effettuata per spettrofotometria seguendo il metodo al tiocianato-cloruro stannoso-etere isopropilico.

*Reattivi:* — Acqua bidistillata.

— Cloruro ferrico soluzione al 4.9% · g 49 di $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ si sciolgono in acqua distillata portando al volume di cc 1000.

— Nitrato di sodio soluzione al 42.5%: g 42.5 di $NaNO_3$ in cc 100 di acqua distillata.

— Tiocianato di ammonio: g 10 di $NH_4CNS$ si sciolgono in acqua distillata e si porta a cc 100.

— Cloruro stannoso: si sciolgono sù bagnomaria g 20 di $SnCl_2$ purissimo e fresco in cc 20 di HCl conc. e puro; si porta a cc 200 con acqua. Questo reattivo va preparato al momento della determinazione.

— Etere isopropilico. L'etere isopropilico va purificato di volta in volta prima dell'uso. In un imbuto separatore si versa una quantità di etere un poco più abbondante di quella necessaria per la serie di determinazioni da eseguire e si sbatte con una miscela (costituita da 1/3 di soluzione stannosa, 1/3 di soluzione di solfocianato e da 1/3 di acqua), aggiunta in ragione di 1/10 del volume di etere isopropilico da depurare. Si lasciano separare le due fasi e si elimina la fase acquosa (ipofase).

— Soluzione standard di molibdeno. Si pesano esattamente g 0.1840 di $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, si sciolgono in cc 900 di acqua e si portano al colume di un litro. Tale soluzione contiene ppm 100 di Mo. Oppure più comunemente si sciolgono g 0.150 di $MoO_3$ in cc 10 di NaOH 0.1 N. Si acidifica con HCl portando al volume di cc 100 con acqua (Soluz. A). Cc. 20 della soluzione A, portati a cc 1000 danno una soluzione contenente ppm 2 di Mo (Soluz. B).

Cc 100 della soluzione contenente il molibdeno, estratto da g 2 di terreno nel caso del Mo totale o da g 20 di terreno nel caso del Mo assimilabile, vengono posti in un imbuto separatore cilindrico da cc 150 con tappo smerigliato.

Si aggiungono, nell'ordine e sbattendo accuratamente dopo ogni aggiunta: cc 1 della soluzione di cloruro ferrico, cc 1 di nitrato sodico,

cc 5 di tiocianato di ammonio ,cc 5 di soluzione di cloruro stannoso. Si aggiungono infine cc 10 di etere isopropilico in 2 volte (cc. 5 per volta) sbattendo per due minuti dopo ogni aggiunta.

Si lasciano separare i due strati liquidi; si elimina la fase acquosa (ipofase) mentre la fase eterea viene raccolta in un recipiente di vetro con tappo smerigliato.

Si esegue la misura allo spettrofotometro a 475 mμ e il valore si riferisce alla curva standard precedentemente preparata.

Si dovrà eseguire una prova in bianco ogni qualvolta viene cambiata la partita di qualche reattivo.

La curva standard dovrebbe essere compresa fra 0 e 20 γ di Mo. Si prelevano, con pipette di precisione o con microburetta, dalla soluzione B cc 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0, e si versano in dieci imbuti separatori graduati. Si aggiungono cc 5 di HCl conc., si porta a cc 100 con acqua distillata e si prosegue con l'aggiunta dei reattivi con lo sviluppo e con l'estrazione del colore come precedentemente descritto.

Il fondo scala va eseguito con l'etere isopropilico purificato.

I dieci punti di curva corrispondono alle seguenti quantità di Mo espresse in γ nei cc 10 di etere isopropilico: 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20.

BIBLIOGRAFIA

(1) BARSHAD, I., Soil Sci., 71:297-314, 1951.
(2) DAVIES, E.B., GRIGG, J. L., New Zealand J. Agr. 87:561-567, 1953.
(3) EVANS, H. J., PURVIS, E. R., BEAR, R. E., Soil Sci., 71:117-124, 1951.
(4) FUJIMOTO, G., Rep. Hawaii Agric. Exp. Sta. 51-52, 1946-1948.
(5) FUJIMOTO, G., SHERMAN, G. D., Agron. J., 43:424-429, 1951.
(6) GIOVANNINI, E., Ann. Sperim. Agr., n.s. VIII Suppl. al n. 3:IX-XXXVI, 1954.
(7) GRIGG, J. L., New Zealand J. Sci. Technol. A., 34:405-414, 1953.
(8) HALEY, T., MELSTED, S. W., Proc. Soil Sci., Soc. An. 21:316-320, 1957.
(9) JOHNSON, C. M., ARKLEY, T. H., Anal Chem., 26:272, 1954.
(10) PALLOTTA, U., VODRET, A., Agrochimica, II, n. 3:258-278, 1958.
(11) PIPER, C. S., BECKWORTH R. S. J., Soc. Chem. Ind. 67:374-378, 1948.
(12) PRINCE, A. L.: *Methods in Soil Analysis*. In: Chemistry of the soil. Ed. by F. E. Bear. Reinhold Pubbl. Corp., 1955.

(13) VISINTINI ROMANIN, M., Nuovi Studi Stazione Chim. Agr. Sperim. Udine, Pubbl. n. 16, 1958.
(14) WALKER, T. W., ADAMS, A. F. R., ORCHISTON, H.D., New Zealand J. Sci. Technol. A. 36:471-482, 1954.
(15) WILLIAMS, C. H., J. Sci Food Agr., 6:104, 1955.

*Testi di consultazione:* Bear, Jackson, Sandell, Snell e Snell.

# RAME

## GENERALITA' SULL'ESTRAZIONE.

Il rame che in piccolissime quantità è necessario alla vita delle piante, presenta nei terreni un contenuto molto variabile a seconda della natura dei terreni stessi e degli inquinamenti dovuti a trattamenti antiparassitari.

I casi di carenza non sono molto diffusi e si verificano per lo più in terreni organici e sabbiosi.

Per la sua caratteristica di possedere valenza variabile esso assume particolare importanza in quanto interviene nei processi ossido-riduttivi i quali a loro volta sono influenzati da altri elementi quali il ferro, il manganese, il molibdeno, ecc. Alcuni autori ritengono più interessante e indicativa la determinazione del rame totale del terreno che non quella del rame solubile o assimilabile, per l'estrazione del quale non è stata ancora stabilita alcuna norma.

Se si vuole determinare il rame totale di un terreno si deve eseguire la disgregazione fluoridrico-solforica o fluoridrico-perclorica (11), alla quale però non è necessario ricorrere sempre. Nella maggior parte dei casi il rame del terreno esiste solamente in tracce sotto forma minerale. In massima parte si trova invece sotto forma organica tanto che nel residuo insolubile (in acido cloridrico conc.) di quasi tutti i terreni ne rimane una quantità trascurabile.

L'attacco perclorico secondo HOLMES (6) è perciò il metodo più applicato (1) (11). Certi autori (8) preferiscono ricorrere all'attacco con acqua regia.

Per l'estrazione del rame assimilabile esistono numerosi metodi chimici, che si basano sull'uso di estraenti diversi, ma nessuno dei reattivi fino ad ora usati ha ottenuto un prevalente impiego.

Gli estraenti acidi più usati sono: acido cloridrico 1 N, al 2% a pH 2, al 0.1%, acido solforico al 2%, acido acetico al 10%, acido nitrico allo 0.5%; gli estraenti salini: acetato di ammonio neutro I N, cloruro di sodio I N; e inoltre acqua, reattivo aceto-acetico di MORGAN e soluzione allo 0.02% di EDTA bisodico (sale bisodico dell'acido etilendiammonitetracetico).

Per la valutazione relativa di questi vari estraenti possono essere consultati i lavori di comparazione eseguita da LUCAS (9), TOBIA e HANNA (12), e CHENG e BRAY (1).

CHENG e BRAY adottando l'estrazione con EDTA a pH 4 secondo la tecnica di HENRIKSEN (5) hanno dimostrato che tale reattivo all'1% (0.027 M) è un ottimo estraente per il rame, avente la stessa capacità di estrazione dell'acido cloridrico 0.1 N. Il metodo al versenato presenterebbe inoltre il vantaggio di poter agire con una soluzione complessante a bassa concentrazione e ad alto pH, capace di estrarre i metalli pesanti senza intaccare la struttura dei complessi argillosi.

VIRO (13) (14) avrebbe ottenuto con l'uso dell'EDTA risultati particolarmente buoni nella estrazione del Cu, Zn, Ca specialmente da terreni acidi.

E' infine da ricordare il metodo biologico all'« *Aspergillus niger* » (3) (4), il quale può dare buone indicazioni sulla disponibilità di rame nel terreno con la valutazione di tre dati: colore delle spore, quantità della sporulazione e peso del micelio.

GENERALITA' SULLA DETERMINAZIONE.

La determinazione del rame può venir eseguita: colorimetricamente, polarograficamente e spettrograficamente.

La tecnica colorimetrica è la più usata: in essa si possono distinguere tre operazioni:

— estrazione del rame: l'estraente più usato è una soluzione di ditizone in tetracloruro di carbonio;

— sviluppo del colore con reattivi particolari;

— separazione del rame da altri ioni mediante solventi tipo tetracloruro di carbonio e cloroformio (non sempre eseguita).

I reattivi più usati per lo sviluppo del colore sono: ditizone (2), dietilditiocarbammato (10) (11), 2-2′ dichinolina (1) (7) (8), dietilditiocarbammato in presenza di EDTA (1).

Il ditizone è molto sensibile nei riguardi del rame ma risente della presenza di mercurio, argento, zinco, ferro; il dietilditiocarbammato risente invece della presenza di manganese, nichel e cobalto; diviene però specifico per il rame se usato in presenza di EDTA il quale per azione complessante elimina l'interferenza degli altri ioni.

Il metodo alla 2-2′ dichinolina è stato messo a punto da HOSTE per tessuti organici, e applicato con buoni risultati anche al terreno.

DESCRIZIONE DEI METODI ADOTTATI.

RAME SOLUBILE IN ACIDO PERCLORICO secondo HOLMES (6).

*Estrazione.*

*Reattivi:* — Acqua ridistillata su vetro.
— Acido perclorico concentrato purissimo al 60% d. 1.54.
— Acido cloridrico diluito 1 : 2.
— Idrato di ammonio diluito 1 : 1.
— Ditizone in tetracloruro di carbonio allo 0.02%.

g 2 di terra fina (1 mm) secca all'aria, finemente polverizzata in mortaio d'agata, si fanno digerire in bicchierino per molte ore a caldo con cc 10 di acido perclorico. Se necessario si ripete il trattamento con altri cc 10 e si fa evaporare l'eccesso. Il residuo si riprende con acido cloridrico diluito, si filtra per eliminare la silice, si lava con acido cloridrico e si porta a cc 100 con acqua.

Una parte aliquota del filtrato (cc 50) si porta in imbuto separatore e, dopo aver corretto il pH a 3.5 con idrato di ammonio, si estrae il rame con ditizone in tetracloruro di carbonio secondo la tecnica generale (v. Cobalto).

Dopo aver isolato il rame, la fase di tetracloruro (vari estratti riuniti) viene evaporata su bagnomaria. Si distrugge quindi la sostanza organica per trattamento con acido perclorico e acido solforico concentrati che vengono poi eliminati su bagno di sabbia.

*Determinazione.*

Il residuo (che non deve avere tracce di sostanza organica) si riprende con acqua e acido cloridrico diluito, si porta a volume in palloncino da cc 50 o 100 e quindi si opera su tutto o su una parte di esso a secondo del metodo di determinazione che si vuol usare (alla 2-2'-chinolina o al dietilditiocarbammato). Usando il dietilditiocarbammato cc 25-50 della soluzione così ottenuta dovrebbero contenere non più di $\gamma$ 50 di Cu.

RAME ASSIMILABILE secondo HENRIKSEN (1) (5).

*Estrazione.*

*Reattivi:* — Soluzione EDTA 0.02 M: g 7.445 del sale bisodico dell'acido etilendiamminotetracetico vengono sciolti in acqua bidistillata e portati a volume di un litro.
— Acqua ridistillata su vetro.

A g 10 di terra fine (1 mm) secca all'aria posti in bottiglia di Stohman da cc 250 si aggiungono cc 100 della soluzione di EDTA. Si mantiene in agitazione per 1 ora. Dopo 1 ora di riposo si filtra. Su quota parte del filtrato si esegue la determinazione.

*Determinazione.*

Sia per il rame totale che per il rame assimilabile la determinazione viene eseguita secondo la tecnica basata sull'uso del dietilditiocarbammato sodico in presenza di EDTA bisodico (1).

*Reattivi:* — Soluzione di carbammato: g 1 di dietilditiocarbammato sodico si sciolgono in cc 100 di acqua bidistillata e poi si filtra.

— Miscela EDTA-citrato: g 20 di citrato ammonico si sciolgono su bagnomaria insieme a g 5 di EDTA bisodico in cc 100 di acqua bidistillata.

— Ammoniaca concentrata purissima d. 0.92.

— Tetracloruro di carbonio.

— Acqua ridistillata su vetro.

— Soluzioni standard di rame. g 0.3930 di $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ cristallino e non sfiorito si trattano con cc 5 di acido solforico concentrato. Si porta a cc 1000 (Soluzione A). Si prelevano cc 20 della soluzione A, si addizionano di cc 5 di acido solforico per la stabilizzazione e si portano a cc 1000 (Soluzione B; cc 1 = $\gamma$ 2 di Cu). La soluzione standard può essere preparata anche partendo da rame metallico: g 0.5 di Cu purissimo vengono trattati con cc 10 di acido nitrico 6 N; si fa bollire per scacciare gli ossidi di azoto, si porta al volume di cc 50 e si operano infine le opportune diluizioni.

Cc 25-40 della soluzione contenente il rame (non più di 50 $\gamma$ di Cu) si pongono in un imbuto separatore cilindrico con tappo smerigliato e vi si aggiungono cc 10 della soluzione EDTA-citrato e cc 1-2 di ammoniaca concentrata in modo da avere un pH da 7 a 10 (viene controllato dopo aver mescolato). Si aggiunge cc 1 di soluzione di carbammato, si mescola; si uniscono quindi cc 10 esatti di tetracloruro di carbonio. Si sbatte per due minuti. Si lascia separare i due strati e

si trasferisce la fase di tetracloruro in provetta con tappo a smeriglio perfettamente asciutta. Nell'imbuto separatore si aggiungono altri cc 5 esatti di tetracloruro. Si sbatte per 1 minuto. Si lasciano separare le due fasi e si riuniscono i due estratti. In generale sono sufficienti due operazioni per estrarre tutto il colore; se la quantità di rame sembra alquanto elevata si aggiungono eventualmente alla seconda volta, cc 10 di tetracloruro anzichè 5. Occorrerà naturalmente tenerne conto nel calcolo finale.

L'eventuale torbidità degli estratti viene eliminata o con la centrifugazione o con l'aggiunta di cc 0.5 di alcool metilico.

Si fa poi la lettura allo spettrofotometro a 500 mμ, e il valore viene riferito alla curva standard precedentemente preparata.

Dovrà essere eseguita una prova in bianco ad ogni cambio di reattivi.

La curva standard dovrebbe essere compresa fra 0 e 50 γ di Cu.

Si prelevano con pipetta di precisione cc: 2.5, 5, 7.5, 10, 15, 20 della soluzione B e si versano in sei imbuti separatori portando al volume di cc 25 con acqua bidistillata. Si procede quindi come è stato precedentemente descritto.

I sei punti di curva corrispondono alle seguenti concentrazioni di rame (Cu) espresse in γ nei cc 15 di tetracloruro: 5, 10, 15, 20, 30, 40.

## BIBLIOGRAFIA


(1) CHENG, K. L., BRAY, R. H., Anal Chem., vol. 25, 4: 655-659, 1953.
(2) COPPENET, M., DUCET, G., CALVET, M.me J., BATS, J. Ann. Agri., 4:597-600, 1954.
(3) DOLE, M. W., Soil Sci., 73:135-147, 1952.
(4) GILBERT, A., Agrochimica I, n. 2:136-151, 1957.
(5) HENRIKSEN, A., Nature, 178:499-500, 1956.
(6) HOLMES, R. S., Soil Sci. 59:77-84, 1945.
(7) HOSTE, J., Analyt. Chemica Acta, 4:23-37, 1950.
(8) JOUIS, E., LECACHEUX M.lle M. T., Ann. Agr., 5:729-731, 1957.
(9) LUCAS, R. E., Soil Sci., 66:119-129, 1948.
(10) PICOTTI, M., BALDASSI, G., Mikrochimica Acta, Band XXX Heft 1 und 2:77-110, 1942.
(11) PRINCE, A. L.: *Methods in Soil Analysis.* In: Chemistry of the soil. Ed. F. E. Bear. Reinhold Pubbl. Corp. 1955.

(12) TOBIA, S. K., HANNA, A.S., Soil Sci. 85:302-306, 1958.
(13) VIRO, P. J., I. Soil Sci., 79:459-465, 1955.
(14) VIRO, P. J., II. Soi. 80:69-74, 1955.

*Testi di consultazione:* A.O.A.C., Bear, Charlot e Gaugnin, Jackson, Piper, Sandell, Snell e Snell.

# ZINCO

## GENERALITA' SULL'ESTRAZIONE.

Lo zinco coopera, come altri microelementi, ad uno sviluppo normale delle piante che in carenza di esso possono presentare segni di sofferenza.

Le ricerche ed esperienze che hanno dato origine al maggior numero di lavori si sono rivolte allo studio di questo elemento nei riguardi degli alberi fruttiferi.

Il fatto però che sia un elemento essenziale per le piante è stato dimostrato specialmente con prove su grano (7) (16).

Conoscere il contenuto in zinco totale dei terreni può avere un valore considerevole, però le conclusioni dei vari autori sull'importanza o meno di questo dato (10) sono molto contrastanti.

Per la determinazione dello zinco totale si può ricorrere o alla fusione alcalina con carbonato sodico-potassico, o alla fusione con pirofosfato di potassio, o alla disgregazione fluoridrico-perclorica.

Come per il rame però si può adottare l'attacco con solo acido perclorico (5) (8) estraendo con esso in quasi tutti i tipi di terreno la maggior parte dello zinco presente.

Gli estraenti più usati per la determinazione dello zinco assimilabile sono: acqua, acido cloridrico 0.1 N (8) (15), acido cloridrico 0.01 N (1), acido acetico 0.04 N (15) 5 N (8), acetato d'ammonio neutro, acetato di ammonio a pH 4.6 (6), cloruro di potassio 0.05 N portato a pH 3.2 con acido acetico (4) (10) (11).

Quest'ultimo estraente è stato uno dei più adottati: secondo TOMBESI (11) con esso si ottiene lo zinco « assimilabile » costituito dal « solubile in acqua » e dallo « scambiabile ».

Recentemente come reattivo d'estrazione è stato molto applicato il ditizone (4) (7) (9) secondo la tecnica di EPSTEIN e STAUT (3): la frazione estratta concorderebbe con quella definita « assimilabile ».

Infine è da citare, come per il rame, l'estrazione con il sale bisodico dell'acido etilendiamminotetracetico (EDTA) che presenta indubbi vantaggi (13) (14).

All'infuori dei metodi chimici va citata la tecnica dello « *Aspergillus niger* » applicata per lo zinco come per diversi altri elementi.

GENERALITA' SULLA DETERMINAZIONE.

La tecnica spettrografica, comoda e rapida, non è certamente applicabile in ogni laboratorio; la tecnica palarografica è molto accurata ma può servire per la determinazione dello zinco assimilabile solo dopo l'estrazione di esso con la soluzione ditizone-tetracloruro. Risultano invece di generale applicazione i metodi colorimetrici che hanno ormai raggiunto una buona sensibilità e rispondenza.

Lo zinco viene determinato per lo più colorimetricamente sulla base del metodo COWLING e MILLER (2) come ditizonato in presenza di dietilditiocarbammato, il quale elimina l'interferenza di tutti gli altri ioni (escluso il cadmio) formando con essi dei complessi stabili.

DESCRIZIONE DEI METODI ADOTTATI.

ZINCO SOLUBILE in acido perclorico secondo HOLMES (5).

*Estrazione.*

*Reattivi:* — Acido perclorico concentrato purissimo, al 60% d. 1.54.
— Acido cloridrico 3 N circa.
— Acqua ridistillata su vetro.

Per ottenere lo zinco solubile in acido perclorico, da molti definito zinco totale, si opera come per il rame. E' opportuno però lavorare su minor quantità di terreno: secondo certi autori sono sufficienti g 0.1 di terreno finemente polverizzato in mortaio d'agata. E' tuttavia preferibile operare l'attacco su almeno g 0.5 di terreno.

Dopo aver eliminato tutto l'acido perclorico su bagno di sabbia si riprende il residuo con 3-5 cc di acido cloridrico circa 3 N. Si scalda all'ebollizione. Si filtra portando al volume ritenuto più opportuno a seconda della quantità di terreno prelevata per l'attacco.

*Determinazione.*

Il procedimento per la determinazione colorimetrica dello zinco totale è lo stesso procedimento usato per lo zinco assimilabile ed è descritto più avanti.

ZINCO ASSIMILABILE secondo HIBBARD (4) (11).

*Estrazione.*

*Reattivi:* — Acqua ridistillata su vetro.

— Soluzione di cloruro di potassio 0.05 N a pH 3.2: g 7.455 di KCl si sciolgono in pallone da 2 litri con acqua bidistillata e quindi con acido acetico glaciale si porta a pH 3.2.

g 5 di terra fina seccata all'aria si mantengono in agitazione meccanica per 5 ore con cc 400 di soluzione estraente in bottiglia di Stohmann con tappo di gomma. Dopo un riposo di 24 ore si filtra o si centrifuga.

*Determinazione.*

Tanto per lo zinco solubile in acido perclorico che per lo zinco assimilabile è praticata la determinazione colorimetrica basata sulla tecnica originaria di COWLING e MILLER (2) (5) (9) (11).

*Reattivi:* — Acqua ridistillata su vetro.

— Idrato di ammonio soluzione 1 N. Da ammoniaca gassosa sciolta in acqua ridistillata.

— Idrato di ammonio 4 N.

— Idrato di ammonio d. 0.91.

— Tetracloruro di carbonio purissimo ridistillato e conservato al buio.

— Soluzione di ditizone al 10% in cloroformio, conservata al buio a 2-3° C.

— Soluzione tampone di citrato di ammonio. A g 5 di acido citrico sciolti in cc 50 di acqua bidistillata si aggiungono cc 200 di idrato di ammonio 4 N. La soluzione così ottenuta si batte in imbuto separatore, con cc 10 della soluzione di ditizone in cloroformio e si elimina la fase cloroformica caricatasi delle impurezze eventualmente presenti. La soluzione si tratta ancora con solo cloroformio fino ad ottenere un liquido color arancione. La soluzione tampone a pH 10.7 va purificata ogni volta prima dell'uso.

— Soluzione di ditizone in tetracloruro di carbonio. g. 0.25 di ditizone si sciolgono in cc 600 di teatrcloruro di carbonio.

Si riscalda a 50° C per sciogliere il camposto, si porta in imbuto separatore e si estrae il ditizone come sale di ammonio agitando con cc 350 di acqua bidistillata contenente cc 3-4 di ammoniaca concentrata. Si elimina il tetracloruro e si lava ripetutamente la soluzione acquosa con tre porzioni separate di cc 75 di tetracloruro ciascuna, eliminando sempre il tetracloruro. Si aggiungono poi altri cc 600 di tetracloruro e si acidifica leggermente lo strato acquoso con HCl; dopo agitazione il ditizone passa nella fase di tetracloruro. Questa ultima, portata in altro imbuto separatore, è lavata con tre porzioni di acqua bidistillata, di circa cc 150 ciascuna, che vengono ogni volta eliminate. La soluzione purificata di ditizone in tetracloruro è quindi portata a litri 2.5 con tetracloruro e mantenuta al buio a 2°-3° C.

— Soluzione di citrato ammonico 0.5 M.
g 210 di acido citrico purissimo si sciolgono in cc 1500 di acqua. Si aggiunge ammoniaca concentrata fino a pH 8.5-8.7, si diluisce a 2 litri, si filtra se necessario e si porta in imbuto separatore. La soluzione di citrato ammonico è agitata con eccesso di reattivo ditizonico eliminando la fase di tetracloruro. L'eccesso di ditizone è indicato da un colore giallo o arancione della fase acquosa. Quest'ultima è lavata ancora con tre porzioni di cc 100 di $CCl_4$ che vengono ogni volta eliminate. Il lavaggio è ripetuto fino alla completa estrazione delle impurezze dovute ai metalli pesanti. Ad estrazione ultimata la soluzione deve risultare colorata in verde.

— Sodio dietilditiocarbammato: si prepara al momento dell'uso sciogliendo g 0.25 del sale in cc 100 di acqua bidistillata.

— Reattivo misto A: ad un litro di citrato ammonico 0.5 M addizionato di cc 300 di idrato di ammonio 1 N si aggiungono litri 3.2 di acqua bidistillata. Prima dell'uso si diluiscono 9 volumi di questa soluzione con un volume della soluzione di sodio dietilditiocarbammato.

— Soluzione standard di zinco: a g 0.1 di zinco purissimo portati in pallone da 1 litro si aggiungono circa cc 200 di acqua bidistillata e cc 10 di acido solforico concentrato. Dopo aver sciolto a caldo completamente lo zinco si lascia raffreddare e si porta a volume (Soluzione A: cc 1 = 100 $\gamma$ di Zn). Cc 10 di soluzione A si portano a 1 litro (Soluzione B: cc 1 = 1 $\gamma$ di Zn).

A 20-30 cc della soluzione in esame contenente da 5 a 40 $\gamma$ di Zn posti in imbuto separatore da cc 150 si aggiungono cc 25 della soluzione tampone di citrato ammonico onde ottenere un pH 9.8 circa.

Questa soluzione si porta in imbuto separatore contenente cc 5 di cloroformio e si ripetono le estrazioni con quest'ultimo almeno un paio di volte. Le tre porzioni di cloroformio si riuniscono e si lavano, sempre in imbuto separatore, ripetutamente con acqua bidistillata al fine di ridurre la concentrazione d'ammoniaca disciolta nel cloroformio. La soluzione in esame dopo le estrazioni con cloroformio deve presentare un colore verde. Nel caso in cui risulti rossa o bleu si continua il trattamento con cloroformio. Gli estratti cloroformici lavati con acqua sono trattati con cc 50 di acido cloridrico 0.02 N e agitati per 2-3 minuti; si elimina la fase cloroformica; quella acquosa viene lavata con tetracloruro, onde eliminare l'ultimo cloroformio e ditizone, allontanando quanto più è possibile ogni volta il tetracloruro. Compiute queste operazioni si lascia aperto l'imbuto separatore per far evaporare la piccola quantità di tetracloruro che sta alla superficie del liquido. Alla soluzione così ottenuta libera da rame e contenente zinco e altri metalli si aggiungono cc 50 di reattivo misto A e cc 10 di ditizone in tetracloruro; si agita ripetutamente per 1-2 minuti e si lascia riposare.

Dalla fase limpida di tetracloruro si prelevano solo cc 5 perchè risulta difficoltoso separare completamente i cc 10 di reattivo aggiunti. I cc 5 dell'estratto di $CCl_4$ si portano in un palloncino da cc 25 diluendo al volume con $CCl_4$ purissimo. Si esegue la lettura spettrofotometrica a 535 m$\mu$ entro due ore dalla estrazione finale mantenendo al buio le soluzioni.

Per la preparazione della curva si opera come segue:

In imbuti separatori si pipettano 5, 10, 15, 20, 25, 30 cc di una soluzione di $ZnSO_4$ a titolo noto corrispondenti a 5, 10, 15, 20, 30 $\gamma$ di Zn completando i volumi a cc 30 con acqua bidistillata. Contemporaneamente si esegue una prova in bianco con cc 30 di acqua ridistillata. A ciascuna prova si aggiungono cc 50 di reattivo misto A e cc 10 di reattivo ditizonico in tetracloruro. Si agita e si lascia separare. Quando la fase di tetracloruro è limpida si portano cc 5 dell'estratto in tetracloruro in un palloncino da cc 25 e si porta a volume con teatrocloruro purissimo. Si esegue quindi la lettura come precedentemente descritto.

## BIBLIOGRAFIA

(1) BOTTINI, E., POLESELLO, A., Ann. Sperim. Agr., n.s. VIII n. 2:549-574, 1954.
(2) COWLING, H., MILLER, E. J., Indus. and Engin. Chem. Analyt. Ed. 13:145-149, 1941.
(3) EPSTEIN, E., STOUT, P. R., Soil Sci., 72:47-66, 1951.

(4) HIBBARD, P. L., Soil Sci., 49:63-72, 1940.
(5) HOLMES, R. S., Soil Sci., 59:77-84, 1945.
(6) LYMAN, C., DEAN, L. A., Soil Sci., 54:315-324, 1942.
(7) MASSEY, H. F., Soil Sci., 83:123-129, 1957.
(8) PRINCE, A. L.: *Methods in soil Analysis*. In: Cheministry of the soil. Ed. F. E. Bear. Reinhold Publ. Corp. 1955.
(9) SHAW, E., DEAN, L. A., Soil Sci., 73:341-377, 1952.
(10) THORNE, D. W., LAWS, W. D., WALLACE, A., Soil Sci., 54:463-468, 1942.
(11) TOMBESI, L., Ann. Sperim. Agr., n.s. VIII, n. 4:1083-1089, 1954.
(12) TURNER, T. C., KURTZ, L. T., Soil Sci., Soc. Amer. Proc. 19:477-481, 1955.
(13) VIRO, P. J., I. Soil Sci. 79:459-465, 1955.
(14) VIRO, P. J., II. Soil Sci. 80:69-74, 1955.
(15) WEAR, J. I., SOMMER, A. L., Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 12:143-144, 1947.
(16) WOLTZ, S., TOTH, S. J., BEAR, F. E., Soil Sci. 76:115-122, 1953.

*Testi di consultazione:* A.O.A.C., Bear., Jackson Piper, Sandell, Snell e Snell.

## BIBLIOGRAFIA DI CARATTERE GENERALE

(1) Association Official Agricultural Chemists. « Methods of Analysis ». A.O.A.C. Ed. 7, W 4, D. C. Wastington, 1950.
(2) BOLTZ, D. F.: *Colorimetric determination of non metals.* Interscience Pubblishers. New York-London, 1958.
(3) CHARLOT, G., BEZIER, D.: *Analyse quantitative minerale.* Masson et C.ie, Ed., Paris, 1955.
(4) CHARLOT, G., GAUGUIN, R.: *Dosage colorimétriques.* Principes et méthodes. Masson et C^ie^ Ed. Paris, 1952.
(5) DEMOLON, A., LEROUX, D.: *Guide pour l'étude experimentale du sol.* Gauthier-Villars, Imprimeur-Editeur. Paris, 1952.
(6) JACKSON, M. L.: *Soil Chemical Analysis,* Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, New York, 1958.
(7) LANGE, B.: *Kolorimetrische Analyse,* Born Verlag Chemie, 1952.
(8) PIPER, C. S.: *Soil and plant analysis.* The Univ. of Adelaide, Adelaide, 1950.
(9) PRINCE, A. L.: *Methods in Soil Analysis.* In: Chemistry of the soil. Edited by F. E. Bear. Reinhold Publishing Corporation, 1955.
(10) SANDELL, E. B.: *Colorimetric determination of traces of metals.* Ed. Interscience, 2° Ed., New York, 1950.
(11) SNELL, F. D., SNELL, C. T.: *Colorimetric Methods of Analysis.* Third Edition, Vol. II; D. Van Nostrand Company Inc., 1955.

Finito di stampare il 29-2-1960
presso le
Arti Grafiche Friulane - Udine